

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/77218 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 9/08,
C09C 1/30, C08K 5/5425, C08L 23/08, C08K 3/22, C09C
3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04039

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. April 2001 (09.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
00107713.0 10. April 2000 (10.04.2000) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MARTINSWERK GMBH [DE/DE]; Kölner Strasse
110, 50127 Bergheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERBIET, René
[BE/BE]; Stendrich 150, B-4700 Eupen (BE). NEUEN-
HAUS, Mario [DE/DE]; Zaunkönigweg 13, 50198 Elsdorf
(DE).

(74) Anwalt: RIEGLER, Norbert, Hermann; Lonza AG,
Postfach, CH-4002 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FILLERS HAVING IMPROVED BULK MATERIAL STABILITY AND POURABILITY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FÜLLSTOFFEN MIT VERVESSERTER SCHÜTTDICHTESTABILITÄT UND RIESELFÄHIGKEIT

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing surface-modified fillers by spray-drying an aqueous suspension of a filler that consists of fine particles, whereby 0.1 to 50 wt. % (calculated as dry substance), preferably 0.3 up to less than 1 wt. %, of an aqueous dispersion of a thermoplastic polymer or copolymer or a caoutchouc are added. Said fillers have improved bulk material stability and improved pourability. The inventive fillers are particularly suitable as flame-retardant fillers for synthetic materials or rubber, in a cable insulation for instance.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Füllstoffen mit verbesserter Rieselfähigkeit durch Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension von feinteiligem Füllstoff mit Zusatz von 0,1 bis 50 Gew.% (gerechnet als Trockensubstanz), vorzugsweise 0,3 bis weniger als 1 Gew.%, einer wässrigen Dispersion eines thermoplastischen Polymeren oder Copolymeren oder eines Kautschuks. Die erfindungsgemäss herstellbaren Füllstoffe eignen sich insbesondere als flammhemmende Füllstoffe für Kunststoffe oder Gummi, beispielsweise in Kabelisolierungen.

WO 01/77218 A1

Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen mit verbesserter Schüttdichtestabilität und Rieselfähigkeit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Füllstoffen, insbesondere solchen mit flammhemmender Wirkung wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, mit verbesserter Rieselfähigkeit und verbessertem Schüttdichteverhalten, insbesondere nach pneumatischer Förderung durch Rohrleitungen, sowie die nach diesem Verfahren erhältlichen polymerbeschichteten Füllstoffe und deren Verwendung als flammhemmende Füllstoffe in Kunststoff- oder Gummicomounds.

10

Feinteilig gefällte oder auch gemahlene Füllstoffe weisen häufig eine schlechte Rieselfähigkeit auf. Dies erschwert die Fliessfähigkeit der Produkte, z. B. in Compoundieraggregaten oder bei solchen Förderprozessen, bei denen ein gutes Fliessen des Produktes ein wesentliches Kriterium darstellt (z. B. Siloaustrag, Fliessen im Innenmischer etc.).

15

Durch Zusatz von handelsüblichen Dispergiermitteln erreicht man zwar eine verbesserte Rieselfähigkeit, die so erhaltenen Produkte besitzen jedoch im Allgemeinen eine für Kabelisolutionsanwendungen viel zu hohe elektrische Leitfähigkeit.

20 Ein weiterer Nachteil dieser Produkte besteht darin, dass nach einem Förderprozess (z. B. durch freien Fall oder mittels Luft durch eine Rohrleitung) die Schüttdichte auf ein sehr niedriges Niveau absinkt. Dadurch verschlechtert sich gleichzeitig das Compoundieverhalten in allen gängigen Mischaggregaten.

25 Ein weiterer Aspekt ist, dass der Trend im Markt in Richtung Lose-Lieferung geht. Das bedeutet, dass auch nach einem Transportvorgang, beispielsweise vom Silo des Herstellers zum Silofahrzeug und von dort in das Silo des Kunden mit anschliessender Förderung in den Tagesbunker, eine hohe Schüttdichte bei gleichzeitig guter Rieselfähigkeit wünschenswert ist.

30

Als weitere wichtige Randbedingungen gelten dabei, dass die Eigenschaften der mit diesen Produkten hergestellten Kunststoff- oder Gummicompounds nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt werden dürfen. Hierzu gehören insbesondere:

- die rheologischen Eigenschaften der Compounds
- 5 • die mechanischen Eigenschaften der Compounds
- der Flammschutz, sofern es sich um flammhemmende Füllstoffe handelt
- die elektrischen Eigenschaften der Compounds, insbesondere nach Alterung in Wasser
- die Silanankopplung an den Füllstoff, hier vorrangig Amino- und Vinylsilane
- 10 • die Freiheit von harten Füllstoff-Agglomeraten

Für die Agglomeratfreiheit gilt hierbei, dass sich zwar Agglomerate im Füllstoff befinden dürfen, diese sich aber während des Compoundiervorganges im Kunststoff vollständig auflösen müssen.

15

Zusätzlich darf das Additiv nicht zu einer Reduzierung des Durchsatzes bei der Füllstoffproduktion, beispielsweise bei der Sprühtrocknung, führen (z. B. durch Verringerung des Feststoffanteils im Slurry oder durch eine Viskositätserhöhung des Slurrys).

- 20 Ferner ist eine erhöhte Feuchteaffinität des beschichteten Produktes auszuschliessen, weil diese z. B. in elektrischen Isoliermaterialien zu Blasenbildung und damit unter anderem zu einer verringerten Durchschlagsfestigkeit führt.

- 25 Aufgabe der Erfindung war daher, feinteilige flammhemmende Füllstoffe bereitzustellen, die eine gute Rieselfähigkeit besitzen, auch nach pneumatischer Förderung eine hohe Schüttdichte aufweisen, sich gut in Kunststoffcompounds einarbeiten lassen und deren typische Eigenschaften, insbesondere bei der Anwendung in Kabelcompounds, nicht nachteilig beeinflusst werden.

- 30 Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch das Verfahren nach Patentanspruch 1 gelöst.

Es wurde gefunden, dass durch die Zugabe von 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis weniger als 1 Gew.%, geeigneter Additive zu einer wässrigen Füllstoffsuspension und anschliessende Sprühtrocknung die gewünschten Eigenschaften erzielt werden können. Die Mengenangaben beziehen sich hierbei jeweils auf die Trockensubstanz, also den Füllstoff einerseits und die Polymeren oder Copolymeren andererseits. Unter geeigneten Additiven sind erfindungsgemäss wässrige Polymer- oder Copolymeremulsionen zu verstehen, wobei wenigstens ein thermoplastisches Polymer oder Copolymer oder ein Kautschuk (Latex) oder ein Gemisch mehrerer der genannten polymeren Stoffe vorhanden ist. Überraschend ist insbesondere, dass zur Erzielung des erfindungsgemässen Effekt bereits Mengen von weniger als 1,0 Gew.% der genannten Polymere ausreichen.

Die Polymerdispersionen enthalten üblicherweise einen Emulgator für die wässrige Phase, wobei anionische, kationische oder auch neutrale Emulgatoren verwendet werden können.

Als Füllstoffe können natürliche oder synthetische Stoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit, Bariumsulfat, Talkum, Kaolin, Glimmer, Wollastonit, Siliciumdioxid (Silica, Kieselsäure), Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid eingesetzt werden.

Als thermoplastische Polymere können beispielsweise Styrol-Copolymere wie z. B. Styrol/Acrylnitril-Copolymere (SAN) oder SAN-Modifikationen wie z. B. Acrylnitril/Polybutadien/Styrol-Pfropfcopolymere, oder Pfropfcopolymere auf Basis von Methylmethacrylat oder Polyacrylate wie z. B. Acrylnitril-Copolymere oder Pfropfcopolymere von Polymethylmethacrylat mit Polybutadien eingesetzt werden. Geeignet sind ferner Copolymere aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid/Acrylnitril.

Bevorzugt sind Polyvinylalkohol (PVOH) sowie Polyvinylacetat (PVA).

Ebenfalls bevorzugt sind polymerisierte Ester oder copolymerisierte Ester der Acrylsäure mit niedrigen Alkoholen, insbesondere solche mit C₁₋₆-Alkoholen wie Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat. Hierzu zählen beispielsweise auch Ethylen/Ethylacrylat-

Copolymere (EEA), Ethylen/Methylacrylat-Copolymere (EMA) und Ethylen/Butylacrylat-Copolymere (EBA).

Ebenfalls bevorzugt werden Polyethylen oder Copolymere des Ethylens eingesetzt.

- 5 Beispiele sind: Ethylen/Vinylchlorid-Pfropfcopolymere wie Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat (EVCVA) und Ethylen/Acrylsäure-Copolymere (EAA).

Besonders bevorzugt sind Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA) und Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere (EVOH).

10

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthält die Polymerdispersion wenigstens ein selbstvernetzendes Polymer oder Copolymer.

- Die erfindungsgemäss eingesetzten Polymerdispersionen können beispielsweise zusammen
15 mit einem zur Bildung der Füllstoffsuspension notwendigen Dispergiermittel zudosiert werden. Zur Herstellung der Füllstoffsuspension wird z. B. der gemahlene trockene Füllstoff mit Wasser und dem Dispergiermittel verflüssigt oder bei synthetischen (gefällten) Füllstoffen der nach dem Ausfällen und Filtrieren anfallende feuchte Füllstoff eingesetzt.

- 20 Die Sprühtrocknung wird vorteilhaft einer Suspension durchgeführt, deren Füllstoffgehalt zwischen 10 und 90 Gew.%, vorzugsweise zwischen 40 und 65 Gew.% liegt. Hierbei können handelsübliche Sprühtrockner eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von der Firma Niro erhältlich sind. Als Trocknungsgas wird vorzugsweise Luft eingesetzt, deren Menge und Eintrittstemperatur vorteilhaft so bemessen wird, dass sich eine Austritts-
25 temperatur von 100–150 °C ergibt.

- Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen auf Basis von Aluminium- und/oder Magnesiumhydroxiden eingesetzt. Hierbei können sowohl einzelne Hydroxide wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ als auch
30 physikalische Mischungen dieser Hydroxide oder gemischte Hydroxide wie Hydrotalcit oder ähnliche Verbindungen eingesetzt werden.

Ein weiterer besonders bevorzugter Füllstoff ist Calciumcarbonat.

- Als Füllstoff wird vorteilhaft ein Produkt mit einer Primärpartikelgrösse (angegeben als d_{50} -Wert) von nicht mehr als 15 μm , vorzugsweise nicht mehr als 5 μm , eingesetzt. Das daraus erfindungsgemäss herstellbare rieselfähige und im Schüttdichteverhalten verbesserte, d. h. förderstabile Produkt besitzt eine mittlere Agglomeratgrösse von 1 bis 500 μm , vorzugsweise 20 bis 200 μm , und entsprechend der eingesetzten Menge an Polymerdispersion eine Beschichtung mit 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis weniger als 1 Gew.%, eines Polymeren und/oder Copolymeren.

10

Die erfindungsgemässen rieselfähigen Füllstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 90 Gew.% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Compounds) als flammhemmende Füllstoffe in Kunststoff- oder Kautschukcompounds, insbesondere in Kabelmischungen, eingesetzt.

15

Die nachfolgenden Beispiele mit Aluminiumhydroxid unterschiedlicher Primärpartikelgrösse verdeutlichen die Ausführung der Erfindung, ohne dass darin irgendeine Einschränkung zu sehen ist.

- 20 Die in den Beispielen als Ausgangsmaterialien eingesetzten Aluminiumhydroxide wiesen die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellten Eigenschaften auf:

Tabelle 1

Typ	Teilchengrösse (d_{50}) [μm]	spez. Oberfläche (BET) [m^2/g]
OL-104/LE	1,3–2,3	3–5
OL-107/LE	0,9–1,5	6–8
SF4 ESD	1,96	4,5

- 25 Bei den Typen OL-104/LE und OL-107/LE handelt es sich um Erzeugnisse der alusuisse martinswerk gmbh, Bergheim/Erft, Deutschland. SF4 ESD ist ein Erzeugnis der Firma Alcan. Alle Typen wurden als handelsübliche Ware eingesetzt.

Die Mischungsverhältnisse der Compounds sind in der üblichen Einheit phr angegeben (1 phr = 1 Gewichtsteil auf 100 Gewichtsteile Polymer).

5 Beispiel 1

Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser und die Viskosität des Slurrys

- Es wurde der Einfluss der erfindungsgemässen Additive auf die elektrische Leitfähigkeit und die Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 100 U/min, Spindel 3) untersucht. Hierzu
- 10 wurden einem wässrigen Slurry mit 55 Gew.% Aluminiumhydroxid (Typ OL-104/LE) 0,5 Gew.% bzw. 1,0 Gew.% Polymer-Wirksamsubstanz, bezogen auf Aluminiumhydroxid, zugegeben und anschliessend die Viskosität gemessen. Für eine problemlose Weiterverarbeitung sollte die Viskosität möglichst unter 200 mPa·s liegen.
- 15 Die elektrische Leitfähigkeit wurde in der gleichen Suspension gemessen, die zu diesem Zweck mittels destillierten Wassers auf 10% Feststoffgehalt verdünnt wurde. Um gute elektrische Eigenschaften der Produkte zu erhalten, sollte die Leitfähigkeit möglichst unter 150 μ S/cm liegen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Additiv	Polymertyp	Wirksubstanz [%]	Leitfähigkeit [µS/cm]	Viskosität [mPa·s]
1	Polyvinylalkohol PAF 60 ¹⁾	0,5	51	58
		1,0	54	58
2	Polyvinylalkohol PAF 2 ¹⁾	0,5	51	58
		1,0	57	56
3	Ethylen/Vinylacetat- Copolymer Vinamul® 3242 ²⁾	0,5	81	47
		1,0	110	47
4	selbstvernetzendes Ethylen/Vinylchlorid/ Vinylacetat-Copolymer Vinamul® 3479 ²⁾	0,5	93	57
		1,0	124	55
5	Ethylen/Vinylchlorid/ Vinylacetat/Acrylat- Copolymer Vinamul® 3650 ²⁾	0,5	75	40
		1,0	75	22
6	Polyvinylacetat Vinamul® 9300 ²⁾	0,5	76	45
		1,0	86	53
7	selbstvernetzendes Polyacrylat Vinacryl® 4345 ²⁾	0,5	71	44
		1,0	76	41

¹⁾ Hersteller: Zschimmer & Schwarz, Lahnstein, DE

²⁾ Hersteller: Vinamul B.V., Geleen, NL

- 5 Man erkennt, dass die Additive die gewünschten Werte einhalten.

Beispiel 2

Einfluss auf das Förderverhalten und die Rieselfähigkeit

10

Es wurden ausgewählte Additive mit einer Suspension von 55 Gew.% Aluminiumhydroxid (OL-104/LE) und einem Wirkstoffgehalt von 0,5 Gew.%, bezogen auf das Aluminiumhydroxid, auf einem Technikumssprühtrockner (Niro Atomizer, Typ „Minor Production“) versprüht. Dabei wurde ein Dispergiermittel (z. B. Essigsäure) verwendet und die Additive

als wässrige Dispersion mit eingeührt. Der Durchsatz des Sprühtrockners betrug ca. 10 kg/h Feststoff, die Zulufttemperatur ca. 500 °C und die Ablufttemperatur 120–130 °C. Von dem sprühgetrockneten Produkt wurden vor und nach einem Fördervorgang mittels Saugluft (25 m Rohrleitung, $\varnothing = 40$ mm, mit 9 Bögen von je 90°) die Schüttdichte in

5 einem Litermass („Litergewicht“) und die Rieselfähigkeit, quantifiziert durch die Rieselzeit, bestimmt. Zur Bestimmung des Litergewichtes wurde ein zylindrischer Messbecher mit einem Durchmesser von 110 mm und einem Volumen von 1 l randvoll gefüllt und das Nettogewicht bestimmt. Die Rieselzeit wurde gemessen als Durchflusszeit von 100 g Füll-

10 stoff durch einen polierten kegelstumpfförmigen Messingtrichter mit einer Höhe von 115 mm, einem oberen Durchmesser von 145 mm und einem Durchmesser der Ausflussöffnung von 16 mm. Der Trichter wird hierbei durch einen mechanischen Oszillator mit definierter Frequenz und Amplitude in Schwingungen versetzt. Für die folgenden Versuche

diente dazu eine Siebmaschine Typ AS 200 control der Fa. Retsch. Die Frequenz war durch die Bauart fest vorgegeben, die Amplitude betrug 1,5 mm. Die Resultate sind in der

15 folgenden Tabelle 3 zusammengefasst. Angegeben ist jeweils das Litergewicht und die Rieselzeit vor und nach dem Fördern im Vergleich zu den unbehandelten Produkten OL-104/LE und SF4 ESD. Die Typen und Hersteller der Additive sind die gleichen wie in Tabelle 2.

Tabelle 3

Additiv	Polymertyp	Litergewicht vor Förderung [g/l]	Litergewicht nach Förderung [g/l]	Rieselzeit vor Förderung [s]	Rieselzeit nach Förderung [s]
—	—	570	362	11	20
— ^{*)}	—	515	327	8	14
1	Polyvinylalkohol	624	564	11	9
2	Polyvinylalkohol	640	515	9	10
3	Ethylen/Vinylacetat- Copolymer	543	433	9	13
4	selbstvernetzendes Ethylen/Vinylchlorid/- Vinylacetat-Copolymer	650	468	14	10
5	Ethylen/Vinylchlorid/- Vinylacetat/Acrylat- Copolymer	500	419	7	9
6	Polyvinylacetat	507	416	8	11
7	selbstvernetzendes Acrylat	613	492	13	8

^{*)} Aluminiumhydroxid Typ SF4 ESD

- Durch den Fördervorgang nimmt das Litergewicht des OL-104/LE von 570 g/l auf 362 g/l und des SF4 ESD von 515 g/l auf 327 g/l ab, d.h. um jeweils etwa 36%.
- Deutlich ist auch die Zunahme, d. h. die Verschlechterung der Rieselzeit beim OL-104/LE von 11 s auf 20 s. Das Produkt SF4 ESD weist zwar absolut gesehen geringere Rieselzeiten auf, der relative Anstieg nach der Förderung ist jedoch etwa gleich. Dagegen zeigen die erfindungsgemässen Produkte gleichzeitig ein verbessertes Rieserverhalten und eine deutlich geringere Abnahme des Litergewichtes durch das Fördern. Die geringste Abnahme (ca. -10%) ergab sich mit dem Additiv 1, die höchste (ca. -28%) mit Additiv 4, in jedem Falle war sie aber deutlich geringer als bei den nicht erfindungsgemässen Referenzprodukten. Bei den erfindungsgemässen Produkten wurde sogar eine Abnahme der

Rieselzeit nach dem Fördervorgang mit den Additiven 1, 4 und 7 beobachtet. Diese Fließverbesserung durch den Fördervorgang erscheint paradox, lässt sich aber durch eine Reduzierung des „Klebeffektes“ durch das Polymere während des Förderns erklären.

5

Beispiel 3**Einfluss auf das Förderverhalten und die Rieselfähigkeit**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch wurde an Stelle von Aluminium-
10 hydroxid OL-104/LE die feinteiligere Qualität OL-107/LE als Füllstoff-Ausgangsmaterial eingesetzt. Als Additive wurden neben den zwei Polyvinylalkohol-Typen aus den Beispielen 1 und 2 vier selbstvernetzende Polyacrylate der Firma Vinamul eingesetzt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Additiv	Polymertyp	Litergewicht vor Förderung [g/l]	Litergewicht nach Förderung [g/l]	Rieselzeit vor Förderung [s]	Rieselzeit nach Förderung [s]
—	—	389	282	13	23
1	Polyvinylalkohol PAF 60	489	473	9	10
2	Polyvinylalkohol PAF 2	498	460	9	12
7	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4345	445	426	10	9
8	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4343	495	408	15	9
9	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4344	460	443	9	9
10	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4373	334	306	8	13

Beispiel 4

5 Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Compounds ohne und mit Silan

Um den Einfluss der erfindungsgemässen Beschichtung auf die rheologischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften, den Flammenschutz und die Silanankopplung zu untersuchen, wurden die 4 Additive Nr. 1, Nr. 2, Nr. 4 und Nr. 7 für weitere Versuche ausgewählt. Bestimmt wurden Melt Flow Index (MFI) nach DIN-ISO 1133, Zugfestigkeit σ_B und Reissdehnung ϵ_B nach DIN 53504 und EN ISO 527, spezifischer Widerstand ρ nach

Lagerung in Wasser für 7 d bei 70 °C bzw. 28 d bei 50 °C nach DIN 53482/VDE 0303 Teil 3 und Limiting Oxygen Index (LOI) nach ASTM D 2863. Die Tabellen 5 und 6 zeigen die Ergebnisse im Vergleich zum unbeschichteten OL-104/LE und SF4 ESD in einem EVA-Compound mit 19% Vinylacetat-Anteil (Polymer=100 phr), 150 phr Füllstoffmenge, 1,5 phr (3-Aminopropyl)triethoxysilan, das während des Compoundiervorganges auf einem Walzwerk zugegeben wurde, und 0,75 phr Irganox® 1010.

Tabelle 5 (ohne Silan)

Additiv	MFI (190 °C/10 kg) [g/10 min]	σ_B [MPa]	ε_B [%]	ρ 7 d/70 °C [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ 28 d/50 °C [$\Omega \cdot \text{cm}$]	LOI (50×2 mm ²) [% O ₂]
—	1,24	8,8	119	$2,9 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^8$	38
—*)	1,41	9,2	114	—	$5,2 \cdot 10^7$	38
1	1,72	7,8	140	$5,3 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^8$	37,6
2	1,92	8,5	135	$4,0 \cdot 10^9$	$9,4 \cdot 10^7$	37,8
4	1,52	8,7	147	$3,5 \cdot 10^9$	$9,0 \cdot 10^8$	37,4
7	1,52	9,3	170	$4,6 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^9$	37,4

10 *) Aluminiumhydroxid Typ SF4 ESD

Tabelle 6 (mit Silan)

Additiv	MFI (190 °C/10 kg) [g/10 min]	σ_B [MPa]	ε_B [%]	ρ 28 d/50 °C [$\Omega \cdot \text{cm}$]
—	0,9	11,6	205	$1,9 \cdot 10^{14}$
—*)	1,1	11,6	197	$2,9 \cdot 10^{14}$
1	1,4	11,6	197	$1,8 \cdot 10^{13}$
2	1,5	11,6	202	$1,8 \cdot 10^{14}$
4	1,3	11,4	208	$1,5 \cdot 10^{13}$
7	1,2	11,5	210	$3,5 \cdot 10^{14}$

*) Aluminiumhydroxid Typ SF4 ESD

Tabelle 5 zeigt, dass der Schmelzindex (MFI) durch das erfindungsgemässe Verfahren leicht verbessert wird. Ohne Aminosilan wird die Zugfestigkeit mit Ausnahme von Additiv Nr. 1 nicht signifikant verändert. Die Reissdehnung verbessert sich hingegen signifikant. Die elektrischen Eigenschaften nach 7 d/70 °C bzw. 28 d/50 °C sind gleich wie oder sogar besser als bei unbehandeltem OL-104/LE und stets besser als bei dem Vergleichsprodukt SF4 ESD.

10

Auch Tabelle 6 zeigt, dass der MFI im Vergleich zu OL-104/LE und SF4 ESD leicht verbessert wird. Die beobachteten mechanischen Eigenschaften belegen, dass die Silanankopplung offensichtlich nicht beeinträchtigt wird. Auch nach der Wasseralterung erhält man sehr hohe spezifische Widerstandswerte von 10^{13} bis $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$.

15

Beispiel 5

Einfluss auf die mechanischen Compouneigenschaften in einer vernetzbaren EVA-Rezeptur mit Vinylsilan

20

Es wurden Compounds gemäss folgender Rezeptur hergestellt:

100 phr EVA (Vinylacetat-Anteil 19%)

150 phr Aluminiumhydroxid

1,5 phr Vinyltrimethoxysilan

2,5 phr Peroxid Perkadox® 14 /40

0,75 phr Irganox® 1010.

- 5 Als Aluminiumhydroxid wurde unbehandeltes bzw. erfindungsgemäss nach Beispiel 2 behandeltes Aluminiumhydroxid OL-107/LE eingesetzt. Das Vinylsilan wurde während der Compoundierung auf dem Walzwerk zugegeben. Die Compounds wurden während 20 min bei 175 °C vernetzt. Anschliessend wurden Zugfestigkeit σ_B und Reissdehnung ϵ_B bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengefasst.

10

Tabelle 7

Additiv	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]
—	18,3	193
1	18,1	163
2	18,5	178
7	19,4	198
8	17,9	207

Gemäss Tabelle 7 ergeben sich in den gemessenen Werten nur geringe Unterschiede zum unbeschichteten Produkt, die entweder im Bereich der Messwertstreuung liegen oder durch

- 15 Anpassung der Silan/Peroxidmenge optimiert werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinteiligen oberflächenmodifizierten Füllstoffen mit verbesserter Schüttdichtheitsstabilität und verbesserter Rieselfähigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Suspension von feinteiligem Füllstoff mit Zusatz von 0,1 bis 50 Gew.% (gerechnet als Trockensubstanz) einer wässrigen Polymerdispersion, welche wenigstens ein thermoplastisches Polymer oder Copolymer und/oder einen Kautschuk enthält, sprühgetrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion in einer Menge (gerechnet als Trockensubstanz) von 0,3 bis weniger als 1,0 Gew.% zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion Polyvinylalkohol enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion Polyvinylacetat enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion wenigstens einen polymerisierten oder copolymerisierten Ester der Acrylsäure mit niedrigen Alkoholen, insbesondere C₁₋₆-Alkoholen, wie beispielsweise Butylacrylat enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion Polyethylen oder ein Copolymer des Ethylens enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion ein Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion wenigstens ein selbstvernetzendes Polymer oder Copolymer enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die
5 Sprühtrocknung mit einem Füllstoffgehalt von 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.% durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Füllstoff ein oder mehrere Hydroxide des Aluminiums und/oder des Magnesiums
10 eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Füllstoff Calciumcarbonat eingesetzt wird.
13. Rieselfähige Füllstoffe mit einer Primärpartikelgrösse im d_{50} -Wert von nicht mehr als 15 μm , vorzugsweise nicht mehr als 5 μm , einer mittleren Agglomeratgrösse von 1 bis 500 μm , vorzugsweise 20 bis 200 μm und einer Beschichtung mit 0,1 bis 50 Gew.% von Polymeren oder Copolymeren, die wenigstens ein thermoplastisches Polymer oder Copolymer und/oder einen Kautschuk enthält, erhältlich durch das Verfahren gemäss
20 Ansprüchen 1 bis 12.
14. Rieselfähige Füllstoffe nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Beschichtung mit 0,3 bis weniger als 1,0 Gew.% von Polymeren oder Copolymeren tragen.
25
15. Verwendung der rieselfähigen Füllstoffe gemäss Anspruch 13 oder 14 als flammhemmende Füllstoffe in einer Menge von 5 Gew.% bis 90 Gew.% in Kunststoff- oder Gummicomounds, insbesondere in Mischungen für Kabelisolierungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter application No
PCT/EP 01/04039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08K9/08 C09C3/10	C09C1/30 C08K5/5425 C08L23/08 C08K3/22
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08K C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 17 833 A (ECC INT LTD) 24 November 1994 (1994-11-24) page 7, paragraph 1; claims 1,2,6,8; examples; table 4	1,4,10, 11,15
X	EP 0 628 609 A (ECC INT LTD) 14 December 1994 (1994-12-14) claims 1-3,5,8,9; examples	1,4,10, 12,15
X	EP 0 359 362 A (ECC INT LTD) 21 March 1990 (1990-03-21) claims 1,9,10; examples	1,10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 August 2001		12/09/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No

PCT/EP 01/04039

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197551 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1975-83897W XP002145671 & JP 50 075230 A (SHOWA DENKO KK), 20 June 1975 (1975-06-20) abstract	1,11
A	EP 0 077 055 A (NIPPON UNICAR CO LTD) 20 April 1983 (1983-04-20) page 1, paragraph 1; claims 1-4,8	1,6,7,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte: Application No

PCT/EP 01/04039

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4417833 A	24-11-1994	AU 672891 B	17-10-1996
		AU 6303694 A	24-11-1994
		FR 2705353 A	25-11-1994
		GB 2278114 A,B	23-11-1994
		IT 1265969 B	16-12-1996
		JP 7003184 A	06-01-1995
		KR 254404 B	01-05-2000
EP 0628609 A	14-12-1994	AT 165615 T	15-05-1998
		AU 672890 B	17-10-1996
		AU 6303594 A	24-11-1994
		DE 69409866 D	04-06-1998
		DE 69409866 T	03-09-1998
		GB 2278117 A,B	23-11-1994
		JP 7011164 A	13-01-1995
EP 0359362 A	21-03-1990	KR 254406 B	01-05-2000
		AT 120785 T	15-04-1995
		AU 620115 B	13-02-1992
		AU 3791789 A	18-01-1990
		BR 8903448 A	06-03-1990
		CA 1331410 A	09-08-1994
		DE 68922052 D	11-05-1995
		DE 68922052 T	03-08-1995
		ES 2070905 T	16-06-1995
		GB 2220666 A,B	17-01-1990
		JP 2067341 A	07-03-1990
		JP 2680134 B	19-11-1997
		KR 127303 B	26-12-1997
JP 50075230 A	20-06-1975	NZ 229907 A	27-08-1991
		US 5028482 A	02-07-1991
JP 50075230 A	20-06-1975	JP 908801 C	08-05-1978
		JP 52022650 B	18-06-1977
EP 0077055 A	20-04-1983	JP 58061139 A	12-04-1983
		JP 63066339 B	20-12-1988
		CA 1191984 A	13-08-1985
		DE 3268695 D	06-03-1986
		US 4430470 A	07-02-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ☐ Aktenzeichen

PCT/EP 01/04039

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K9/08 C09C1/30 C08K5/5425 C08L23/08 C08K3/22
C09C3/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 17 833 A (ECC INT LTD) 24. November 1994 (1994-11-24) Seite 7, Absatz 1; Ansprüche 1,2,6,8; Beispiele; Tabelle 4 ----	1,4,10, 11,15
X	EP 0 628 609 A (ECC INT LTD) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) Ansprüche 1-3,5,8,9; Beispiele ----	1,4,10, 12,15
X	EP 0 359 362 A (ECC INT LTD) 21. März 1990 (1990-03-21) Ansprüche 1,9,10; Beispiele ----- -/--	1,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/09/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04039

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197551 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1975-83897W XP002145671 & JP 50 075230 A (SHOWA DENKO KK), 20. Juni 1975 (1975-06-20) Zusammenfassung	1,11
A	EP 0 077 055 A (NIPPON UNICAR CO LTD) 20. April 1983 (1983-04-20) Seite 1, Absatz 1; Ansprüche 1-4,8	1,6,7,15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter s Aktenzeichen

PCT/EP 01/04039

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4417833 A	24-11-1994	AU 672891 B	17-10-1996
		AU 6303694 A	24-11-1994
		FR 2705353 A	25-11-1994
		GB 2278114 A,B	23-11-1994
		IT 1265969 B	16-12-1996
		JP 7003184 A	06-01-1995
		KR 254404 B	01-05-2000
EP 0628609 A	14-12-1994	AT 165615 T	15-05-1998
		AU 672890 B	17-10-1996
		AU 6303594 A	24-11-1994
		DE 69409866 D	04-06-1998
		DE 69409866 T	03-09-1998
		GB 2278117 A,B	23-11-1994
		JP 7011164 A	13-01-1995
		KR 254406 B	01-05-2000
EP 0359362 A	21-03-1990	AT 120785 T	15-04-1995
		AU 620115 B	13-02-1992
		AU 3791789 A	18-01-1990
		BR 8903448 A	06-03-1990
		CA 1331410 A	09-08-1994
		DE 68922052 D	11-05-1995
		DE 68922052 T	03-08-1995
		ES 2070905 T	16-06-1995
		GB 2220666 A,B	17-01-1990
		JP 2067341 A	07-03-1990
		JP 2680134 B	19-11-1997
		KR 127303 B	26-12-1997
		NZ 229907 A	27-08-1991
		US 5028482 A	02-07-1991
JP 50075230 A	20-06-1975	JP 908801 C	08-05-1978
		JP 52022650 B	18-06-1977
EP 0077055 A	20-04-1983	JP 58061139 A	12-04-1983
		JP 63066339 B	20-12-1988
		CA 1191984 A	13-08-1985
		DE 3268695 D	06-03-1986
		US 4430470 A	07-02-1984